

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-227090**

(43)Date of publication of application : **14.08.2002**

(51)Int.Cl.

D21H 17/45

C08F 20/34

C08F 20/60

C08F 26/04

C08F220/56

(21)Application number : **2001-158261**

(71)Applicant : **HYMO CORP**

(22)Date of filing : **28.05.2001**

(72)Inventor : **SAKAMOTO HIDETOSHI**

(30)Priority

Priority number : **2000364087** Priority date : **30.11.2000** Priority country : **JP**

(54) PAPERMAKING METHOD FOR NEUTRAL NEWSPRINT PAPER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing neutral newsprint paper containing a filler consisting mainly of calcium carbonate through an efficient papermaking process under neutral to weakly alkaline conditions in high yield with slight pitch troubles.

SOLUTION: This method for producing neutral newsprint paper comprises incorporating a paper stock prior to papermaking with (A) a cationic water-soluble polymer and/or polycondensate-based cationic substance and making a treatment and then adding (B) a cationic water-soluble polymer to the system followed by conducting a papermaking operation; wherein it is preferable that each of the cationic water-soluble polymers in the components A and B is in the form of polymeric microparticles $\leq 100 \mu\text{m}$ in size and produced by dispersion polymerization process in an aqueous salt solution in the presence of a polymeric dispersant soluble to the aqueous salt solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **17.05.2004**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-227090

(P2002-227090A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
D 2 1 H 17/45		D 2 1 H 17/45	4 J 1 0 0
C 0 8 F 20/34		C 0 8 F 20/34	4 L 0 5 5
20/60		20/60	
26/04		26/04	
220/56		220/56	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)			
(21) 出願番号	特願2001-158261 (P2001-158261)	(71) 出願人	000142148 ハイモ株式会社 東京都品川区西五反田2丁目20番1号
(22) 出願日	平成13年5月28日 (2001.5.28)	(72) 発明者	坂本 英俊 東京都品川区西五反田2-20-1 第28興 和ビルハイモ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-364087 (P2000-364087)	Fターム(参考)	4J100 AL08P AM15Q AM21P AN14P BA32P CA01 CA04 CA05 JA13 4L055 AG11 AG12 AG57 AG70 AG94 AG98 AH01 AH33 BD12 EA30 EA31 EA32 FA22 GA16
(32) 優先日	平成12年11月30日 (2000.11.30)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 中性新聞用紙の抄紙方法

(57) 【要約】

【課題】 炭酸カルシウムを主体とする填料を含有する新聞用紙を中性〜弱アルカリ性で抄紙する場合、ビッチトラブルも少なく、効率良く、高歩留率で抄紙する製造方法を提供する。

【解決手段】 抄紙前の製紙原料に、重合系カチオン性水溶性高分子及び／または重縮合系カチオン性物質

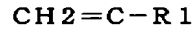
(A) を添加、処理した後、重合系カチオン性水溶性高分子 (B) を添加して新聞用紙を抄紙することによって達成できる。(A) 及び (B) の重合系カチオン性水溶性高分子は、塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径 100 μm 以下の高分子微粒子からなることが好ましい。

【特許請求の範囲】

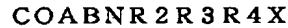
【請求項1】 炭酸カルシウムを主体とする填料を含む抄紙前の製紙原料に、重合系カチオン性水溶性高分子及び／または重縮合系カチオン性物質（A）を添加、処理した後、重合系カチオン性水溶性高分子（B）を添加することを特徴とする中性新聞用紙の抄紙方法。

【請求項2】 前記重合系カチオン性水溶性高分子

（A）が下記一般式（1）及び／または下記一般式 *



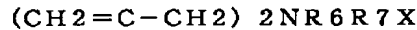
|



R1は水素またはメチル基、R2はメチル基またはエチル基、R3はメチル基、エチル基、R4は炭素数1～18のアルキル基あるいはベンジル基、Aは酸素原子また※

R5

|



2)

R5は水素またはメチル基、R6はメチル基、エチルあるいはベンジル基、R7はメチル基、エチル基あるいはベンジル基、Xは陰イオン

【請求項3】 前記重合系カチオン性水溶性高分子

（B）が下記一般式（1）及び／または下記一般式

（2）で表わされる単量体を5～100モル%、アクリルアミドを0～95モル%及び他の共重合可能な非イオン性単量体0～20モル%を含有する単量体混合物を、塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径100μm以下の高分子微粒子からなることを特徴とする請求項1に記載の中性新聞用紙の抄紙方法。

【請求項4】 前記重合系カチオン性水溶性高分子及び／または重縮合系カチオン性物質（A）の分子量が、1000以上、500万以下であることを特徴とする請求項1あるいは2に記載の中性新聞用紙の製造方法。

【請求項5】 前記重合系カチオン性水溶性高分子（B）の分子量が、300万以上、2000万以下であることを特徴とする請求項1あるいは3に記載の中性新聞用紙の製造方法。

【請求項6】 前記重合系カチオン性水溶性高分子及び／または重縮合系カチオン性物質（A）を、種箱、ファンポンプの手前あるいはスクリーンの入り口のうち、少なくとも一箇所で添加し、前記重合系カチオン性水溶性高分子（B）をスクリーンの入り口あるいは出口で添加することを特徴とする請求項1に記載の中性新聞用紙の製造方法。

【請求項7】 （A）前記重合系カチオン性水溶性高分子及び／または重縮合系カチオン性物質の添加量が、製紙原料乾燥固形分当たり200～2000ppm、カチオン性水溶性高分子（B）の添加量が製紙原料乾燥固形分当たり200～1000ppmであることを特徴とす

*（2）で表わされる単量体を5～100モル%、アクリルアミドを0～95モル%及び他の共重合可能な非イオン性単量体0～20モル%を含有する単量体混合物を、塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径100μm以下の高分子微粒子からなることを特徴とする請求項1に記載の中性新聞用紙の抄紙方法。

【化1】

一般式（1）

※はNH、BはC2～C3のアルキレン基またはアルコシレン基、Xは陰イオン

【化2】

一般式（

る請求項1に記載の中性新聞用紙の製造方法。

【請求項8】 抄紙pHが6.0～9.0であることを特徴とする請求項1、6あるいは7に記載の中性新聞用紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新聞用紙を中性の抄紙条件で製造する抄紙法に関するものであり、詳しくは抄紙前の炭酸カルシウムを主体とする填料を含有する製紙原料中に、特定の水溶性カチオン性物質で処理した後、アニオン性水溶性高分子を添加し抄紙機により抄紙し、高歩留率で新聞用紙を抄紙することが可能な中性新聞用紙の製造方法に関するものである。

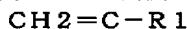
【0002】

【従来の技術】製紙工業において抄紙工程におけるワイヤー上の歩留率を向上させることは、排水負荷の軽減、製造コストの低下、填量分を効率良くリサイクルすることなど重要な意味を有している。そのため現在まで種々の歩留向上法が提案されている。たとえば、カチオン性または両性高分子を添加、混合した後、コロイドシリカを添加、混合して抄紙する方法（特開平3-27676号公報）、25～60モル%のアニオン性高分子を添加した後、カチオン性デンプンあるいはポリアクリルアミドのホフマン反応物を添加する方法（特開昭60-185900号公報）、カチオン性高分子を添加、混合した後、ペントナイトを添加する方法（特開昭62-191598号公報）、高分子量カチオン性高分子を添加、混合した後、中分子量アニオン性高分子を添加する方法（特開4-245998号公報）、カチオン性高分子を添加、混合した後、アニオン性高分子とペントナイトの混合物を添加する方法（特開昭64-61588号公報）などである。

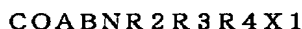
【0003】一方、新聞用紙は従来、製紙原料中に硫酸バンドを共存させた酸性の条件下で抄紙されていた。その理由として、新聞用紙の製紙原料は機械パルプの配合率が高い。機械パルプからはいわゆるビッチが発生しやすい。硫酸バンドは水不溶性成分であるビッチ粒子の表面電荷を調節し、ビッチ粒子の凝集を防止し、トラブルの発生を抑制していた。

【0004】製紙工程におけるいわゆるビッチは、水不溶性でしかも粘着性を有する物質である。このビッチには、木材由来と製紙加工工程で用いられるラテックスその他由来のものがある。木材由来は、油脂、脂肪酸、テルペン類、ステロイド類、天然樹脂やガム類などが含まれており、パルプ化された後もこれらが残留している。後の製紙工程においてこれら粘着性物質が遊離し、コロイド状になって分散しているが、強いせん断力、急激なpH変化、硫酸バンドの添加等により、このコロイド状態が破壊されて、凝集、粗大化し、いわゆるビッチとなる。一方、紙加工物質由来のビッチは、コート紙製造工程におけるコートブロックなどのラテックスがウェットエンドでリサイクルされるうちにコロイド状態がやはり破壊されて、同じコートブロック中の炭酸カルシウムといっしょに凝集し、粗大化し、抄紙後成紙上に白色のビッチデポジットを形成しトラブルの発生となる。

【0005】上記のような理由で新聞用紙は、普通酸性抄紙が常識的であった。ところが、この数年新聞古紙のリサイクル率がさらに上昇するにつれ、古紙中に広告用のチラシの比率が増加してきた。このチラシ中には填料として炭酸カルシウムが大量に含有している。従来、新聞用紙を酸性で抄紙していた場合は、前記炭酸カルシウムを酸により中和した後、抄紙する工程を採用していた。しかし、炭酸カルシウムが多量なため、酸の使用量が非常に多く製造コストにも影響が出始めている。また、中和することにより、製紙原料スラリー中に溶解塩類が多量に共存するようになり、紙の品質あるいは製紙*



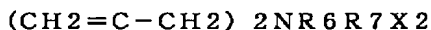
|



R₁は水素またはメチル基、R₂はメチル基またはエチル基、R₃はメチル基、エチル基、R₄は炭素数1～18のアルキル基あるいはベンジル基、Aは酸素原子また※40

R₅

|



(2)

R₅は水素またはメチル基、R₆はメチル基、エチル基あるいはベンジル基、R₇はメチル基、エチル基あるいはベンジル基、X₂は陰イオン

【0010】請求項3の発明は、前記重合系カチオン性水溶性高分子(B)が下記一般式(1)及び/または下記一般式(2)で表わされる単量体を5～100モル

*工程においての影響が懸念される。

【0006】機械パルプを製紙原料中に多く含む中質紙の抄紙方法としては、機械パルプや古紙中に含まれるアニオン性物質の影響を受けにくいポリエチレンオキサイドとスルホン化フェノールフォルムアルデヒド樹脂の併用による処方が知られている。(特開平9-188993号公報)。しかし、この方法はホルマリン及びビスフェノールAやビスフェノールSといった内分泌攪乱疑惑物質を樹脂原料に使用するため環境への影響が懸念される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、炭酸カルシウムを含有する新聞用紙を中性～弱アルカリ性で抄紙する場合、ビッチトラブルも少なく、効率良く、高歩留率で抄紙する製造方法を開発することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、以下のような発明に達した。すなわち、本発明の請求項1の発明は、炭酸カルシウムを主体とする填料を含む抄紙前の製紙原料に、重合系カチオン性水溶性高分子及び/または重縮合系カチオン性物質(A)を添加、処理した後、重合系カチオン性水溶性高分子(B)を添加することを特徴とする中性新聞用紙の抄紙方法に関する。

【0009】請求項2の発明は、前記重合系カチオン性水溶性高分子(A)が下記一般式(1)及び/または下記一般式(2)で表わされる単量体を5～100モル%、アクリルアミドを0～95モル%及び他の共重合可能な単量体0～20モル%を含有する単量体混合物を、塩水溶液中、該塩水溶液に可溶性高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径100μm以下の高分子微粒子からなることを特徴とする請求項1に記載の中性新聞用紙の抄紙方法である。

【化1】

一般式(1)

※はNH、BはC₂～C₃のアルキレン基またはアルコキシレン基、X₁は陰イオン

【化2】

一般式

%、アクリルアミドを0～95モル%及び他の共重合可能な単量体0～20モル%を含有する単量体混合物を、塩水溶液中、該塩水溶液に可溶性高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径100μm以下の高分子微粒子からなることを特徴とする請求項1に記載の中性新聞用紙の抄紙方法である。

【0011】請求項4の発明は、前記重合系カチオン性水溶性高分子及び／または重縮合系カチオン性物質

(A)の分子量が、1000以上、500万以下であることを特徴とする請求項1あるいは2に記載の中性新聞用紙の製造方法である。

【0012】請求項5の発明は、前記重合系カチオン性水溶性高分子(B)の分子量が、300万以上、2000万以下であることを特徴とする請求項1あるいは3に記載の中性新聞用紙の製造方法である。

【0013】請求項6の発明は、前記重合系カチオン性水溶性高分子及び／または重縮合系カチオン性物質(A)を、種箱、ファンポンプの手前あるいはスクリーンの入り口のうち、少なくとも一箇所まで添加し、前記重合系カチオン性水溶性高分子(B)をスクリーンの入り口あるいは出口で添加することを特徴とする請求項1に記載の中性新聞用紙の製造方法である。

【0014】請求項7の発明は、前記重合系カチオン性水溶性高分子及び／または重縮合系カチオン性物質(A)の添加量が、製紙原料乾燥固形分当たり100～2000ppm、前記重合系カチオン性水溶性高分子(B)の添加量が製紙原料乾燥固形分当たり100～1000ppmであることを特徴とする請求項1に記載の中性新聞用紙の製造方法である。

【0015】請求項8の発明は、抄紙pHが6.0～9.0であることを特徴とする請求項1、6あるいは7に記載の中性新聞用紙の製造方法である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明で使用する重合系カチオン性水溶性高分子及び／または重縮合系カチオン性物質(A)のうち、重縮合系カチオン性物質としては、アンモニア、脂肪族一価アミン及び脂肪族ポリアミンから選択された少なくとも一種以上の化合物とエビハロヒドリンとの重縮合物である。脂肪族一価アミンや脂肪族ポリアミンの例としては、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノ、ジ、トリの各エタノールアミンなどであり、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ペンタエチレンヘキサミンなどである。これらアンモニアとアミン類のうち一種以上の化合物とエビクロロヒドリンのようなエビハロヒドリンと反応させ、重縮合物を得ることができる。またこれら重縮合物は、アミン類とエビハロヒドリンを一段階で反応させる必要はなく、一段目は脂肪族一価アミンと反応させ、その後アンモニアや脂肪族ポリアミンと架橋反応をさせ分子量を増大した重縮合物を製造しても良い。これら重縮合物の分子量としては、500～200万であり、好ましくは1000～200万である。

【0017】一方重合系高分子は、カチオン性ビニル単量体の単独重合体や非イオン性水溶性単量体との共重合

体である。ビニル単量は、四級アンモニウム塩基を含有するカチオン性単量体の一種または二種以上の単独重合体あるいは共重合体である。四級アンモニウム塩基含有単量体のうち、アクリル系の例としては、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ2-ヒドロキシプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩化物などであり、ジアリルアミン系単量体ではジメチルジアリルアンモニウム塩化物などがあげられる。

【0018】また、非イオン性単量体との共重合体も使用可能である。非イオン性単量体野例としては、非イオン性単量体の例としては、(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどがあげられ。これら重合体中のカチオン性単量体のモル%は、アクリル系あるいはジアリルアミン系単量体とも5～100モル%であり、好ましくは10～100モル%である。

【0019】これらカチオン性水溶性重合体あるいは共重合体の分子量としては、1万以上、500万以下であり、好ましくは10万以上、200万以下である。1万未満では、効果が十分ではなく、500万より高くても効果はあまり変わらずメリットはない。

【0020】これらカチオン性あるいは非イオン性単量体を(共)重合する際は、公知の重合法が適用できる。例えば、水溶液重合法、油中水型エマルジョン重合法、油中水型分散重合法、塩水溶液中分散重合法などによって得た種々の製品形態である水溶液、油中水型エマルジョン、粉末あるいは塩水溶液中分散液である。また、最も好ましい製品形態としては、塩水溶液中分散重合品である。

【0021】塩水溶液中に分散した高分子微粒子分散液からなる水溶性重合体は、カチオン性単量体あるいはカチオン性単量体と非イオン性単量体を、塩水溶液中で該塩水溶液に可溶な高分子からなる分散剤共存下で、攪拌しながら製造することができる。塩水溶液中に可溶な高分子からなる分散剤は、イオン性あるいは非イオン性高分子とも使用することができるが、好ましくはイオン性高分子である。イオン性高分子からなる分散剤は、ジメチルジアリルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物の単独重合体や非イオン性単量体との共重合体を使用する。分子

量としては、5、000から300万、好ましくは5万から100万である。また、非イオン性高分子としては、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/ポリビニルカプロラクタム共重合体、アクリルアミド/スチレン共重合体、あるいは無水マレイン酸/ブテン共重合体の完全アミド化物などアミド基と若干の疎水性基を有する水溶性高分子が有効で、分子量としては、1、000~20万であり、好ましくは1、000~5万である。これらイオン性あるいは非イオン性高分子分散剤のし込み単量体に対する添加量は、1/100~10/100であり、好ましくは、2/100~8/100である。

【0022】塩水溶液を構成する無機塩類は、多価アニオン塩類が、より好ましく、硫酸塩又は磷酸塩が適当であり、具体的には、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、磷酸水素アンモニウム、磷酸水素ナトリウム、磷酸水素カリウム等を例示することができ、これらの塩を濃度15%以上の水溶液として用いることが好ましい。

【0023】ジアリルアミン系あるいはアクリル系単量体の重合、または非イオン性単量体との共重合を行う場合は、重合方法にかかわらず、単量体水溶液をpH2~7に調整後、窒素気流中で溶液の脱酸素を行った後、ラジカル重合開始剤を加え重合を開始させる。開始剤はペルオクソニ硫酸アンモニウムと亜硫酸水素ナトリウムの組み合わせのようなレドックス系、過酸化水素やラウリルペルオキシドのような過酸化物、溶剤可溶なアゾビスイソブチロニトリル、水溶性の2、2-アゾビスアミノプロパンニ塩化水素化物や2、2-アゾビス〔2-(5-メチル-2-イミダジリン-2-イル)プロパン〕ニ塩化水素化物のようなアゾ化合物など単量体と重合方法、あるいは重合条件によって適宜使いわけ。

【0024】次に、本発明で使用するカチオン性水溶性高分子(B)について説明する。前記高分子は、重合系カチオン性水溶性高分子(A)と単量体組成としては同様であるが、分子量が異なる。製品の形態としても同様に、公知の重合法が適用でき、前述の水溶液重合法、油中水型エマルジョン重合法、油中水型分散重合法、塩水溶液中分散重合法などによって得た種々の製品形態である水溶液、油中水型エマルジョン、粉末あるいは塩水溶液中分散液である。また、最も好ましい製品形態としては、塩水溶液中分散重合品である。

【0025】化学組成は同じでも分子量が異なるのは、重合系カチオン性水溶性高分子(A)とカチオン性水溶性高分子(B)では、その作用機構が異なる。即ち、重合系カチオン性水溶性高分子(A)は、新聞用紙原料中に含有する機械パルプに由来するビッチ粒子、あるいは新聞古紙に混入してくる広告チラシ類に由来する成紙汚れの原因となるビッチ類粒子の表面電荷を中和し、それら粒子の凝集を防ぎ、汚れを防止すること、あるいはパルプ繊維の表面電荷を中和して、後に添加するカチオン

性水溶性高分子(B)の効果を促進するなどの作用である。

【0026】カチオン性水溶性高分子(B)の作用としては、重合系カチオン性水溶性高分子(A)により処理されたパルプ繊維とビッチ粒子を適度な強度のフロックに凝集させ、抄紙時ワイヤー上の歩留率を向上させることである。従って分子量は高いほうが効果的である。重合系カチオン性水溶性高分子(A)と同様公知の方法によって重合した種々の形態の重合体を使用できるが、塩水溶液中、イオン性高分子からなる分散剤共存下で、攪拌しながら重合した高分子分散液からなるカチオン性水溶性高分子が、最も好ましい。

【0026】重合方法としては重合系カチオン性水溶性高分子(A)と同様であり、分子量が高いものを使用する。即ち、300万以上、2000万以下であり、好ましくは500万以上、2000万以下である。またカチオン性単量体のモル%は、重合系カチオン性水溶性高分子(A)と同様であり、5~100モル%であり、好ましくは、10~100モル%である。

【0027】本発明の中性新聞用紙の製造方法は、古紙として回収された新聞紙とその中に混入している広告印刷物中に含有する炭酸カルシウムを主体とする填料類と一緒に抄紙する。従来こうした填料類に含有する炭酸カルシウムは、酸により中和、溶解する方法が採用されていたが、これはコスト的にも不利であるし、抄紙系用水中に無機塩類が高濃度に増加し、抄紙した紙質にも重大な影響を与える。その代わりに、抄紙する新聞用紙中に抄きこんでしまえば、紙質にも資源節約にもなり、一挙両得である。

【0028】しかし、ここで考慮しておかなければならない点は、チラシ古紙からは成紙の汚れ原因となる所謂ビッチが混入する可能性が増加する。製紙工程におけるいわゆるビッチは、水不溶性でしかも粘着性を有する物質である。このビッチには、木材由来と製紙加工工程で用いられるラテックスその他由来のものがある。木材由来は、油脂、脂肪酸、テルペン類、ステロイド類、天然樹脂やガム類などが含まれており、パルプ化された後もこれらが残留している。後の製紙工程においてこれら粘着性物質が遊離し、コロイド状になって分散しているが、強いせん断力、急激なpH変化、硫酸バンドの添加等により、このコロイド状態が破壊されて、凝集、粗大化し、いわゆるビッチとなる。

【0029】従って、先ず本発明の重合系カチオン性水溶性高分子及び/または重縮合系カチオン性物質(A)を先に添加することは、こうした汚れの原因となるビッチ成分の凝集を防ぐため、ビッチ成分粒子の表面電荷を中和する意味もある。また、パルプ繊維や填料の表面電荷を適度に調整して、後に添加するカチオン性水溶性高分子(B)による凝集作用を効果的に行う作用もある。

【0030】対象となる新聞用紙原料中に含まれるパル

10

20

30

40

50

ブ類としては、コートブローク、新聞古紙、雑誌古紙あるいはチラシ古紙などであり、機械パルプとしては、グランドウッドパルプ、リファイナーグランドウッドパルプ、加圧式碎木パルプ、サーモメカニカルパルプ及びケミサーモメカニカルパルプなどである。

【0031】製紙原料中の炭酸カルシウムの含有量としては、15～50重量％程度であり、抄紙後の紙中の含有量として7～15重量％になる。この炭酸カルシウムは主としてチラシ古紙中の填料や表面コート層中に由来するものである。また、填料としてその他タルクやクレイが混入してくるが、含有量としてはコスト的に安価な炭酸カルシウムより少ない。

【0032】本発明の重合系カチオン性水溶性高分子及び／または重縮合系カチオン性物質（A）は、種箱、ファンポンプあるいはスクリーンの入り口で添加する。これらの位置で二箇所に分割して添加することも効果的である。また、カチオン性水溶性高分子（B）はスクリーンの入り口あるいは出口などで添加するのを基本とし、抄紙機に対し比較的手前の位置で添加することが好ましい。

【0033】重合系カチオン性水溶性高分子及び／または重縮合系カチオン性物質（A）の添加量としては、100ppm～2000ppmであり、好ましくは200ppm～1000ppmである。高分子分散液からなるカチオン性水溶性高分子（B）の添加量としては、製紙原料の固形分に対して100ppm～1000ppmであり、好ましくは200ppm～500ppmである。これら添加量は、一般的な歩留り剤や定着剤に較べて比較的高添加量だが、填料の酸中和処理コストを考慮すれば十分経済的に見合った添加量である。また、本発明の抄紙方法の適用可能な抄紙pHとしては、6.0～9.0の範囲において実施することが最もメリットがある。

【0034】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

【0035】（合成例1：カチオン性水溶性高分子（A）の合成）水溶液重合法によりジメチルアミン／エピクロロヒドリン／ペンタエチレンヘキサミンからなる重縮合系カチオン物質（試料-1）および、四級アンモニウム塩基を含有する重合系カチオン性水溶性高分子（試料-2～4）を合成した。各試料の組成、分子量、カチオン当量を測定した。分子量は静的光散乱法による分子量測定器（大塚電子製DLS-7000）によって重量平均分子量を測定した。結果を表1に示す。

【0036】（合成例2：カチオン性水溶性高分子（A）の合成）温度計、攪拌機、窒素導入管、ベリスタポンプ（SMP-21型、東京理化学器械製）に接続した単量体供給管およびコンデンサーを備えた500mLの4ツ口フラスコ内にジメチルジアルルアンモニウム塩化

物（以下DDと略記）（商品名DADMAC、65重量％品、ダイソー製）31.1g、アクリルアミド17.8g（商品名：アクリルアミド、日東化学製、50％品）、イオン交換水107.2g、硫酸アンモニウム64.0g、硫酸ナトリウム5.8g、分散剤としてアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物単独重合体7.3g（20重量％液、粘度8530mPa・s）をそれぞれしこみ反応器内の温度を42℃に保ち、30分間窒素置換をした後、開始剤として2,2'-アゾビス〔2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩化水素化物の10％水溶液0.35g（対単量体0.116％）を添加し重合を開始させた。別に前記アクリルアミド142.1g、イオン交換水27.5g、硫酸アンモニウム73.3g、硫酸ナトリウム6.7g、分散剤17.8gを混合した溶液267.2gを調製した。開始後、1.5時間この溶液53.4gを添加した。その後1.5時間間隔でそれぞれ106.8g、80.1gおよび26.7gを添加していった。全単量体供給後のDDとアクリルアミドとのモル比は10：90である。また開始後4.5時間で開始剤溶液0.35gを追加した。開始後20時間で反応を停止させた。重合後、コロイド滴定法によりカチオン当量を、分散液の粘度と重量平均分子量を測定した。この重合体を試料-5とする。同様の方法によりDDとアクリルアミドとのモル比30：70を合成した（試料-6）。結果を表1に示す。

【0037】（合成例3：カチオン性水溶性高分子（A）の合成）攪拌器、温度計、還流冷却器、窒素導入管を備えた五ツ口セバラブルフラスコに、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド（以下DMQと略記）単独重合物の15％水溶液を16.7g、イオン交換水139g、硫酸アンモニウム112.5g、50％水溶液アクリルアミド（以下AAMと略記）175.1g、及び80％水溶液アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド33.1gを仕込み、窒素置換後、2,2'-アゾビス〔2-アミノプロパン〕塩酸塩の1％水溶液1.9gを加え、内温35℃にて10時間重合を行った。得られた分散液中のポリマー粒径は10μm以下であり、分散液の粘度は500mPa・sであった。また、しこみ単量体モル組成はDMQ：AAM=10：90である（試料-7）。結果を表1に示す。

【0038】（合成例4：カチオン性水溶性高分子（A）の合成）高分子分散剤を無水マレイン酸／ブテン共重合物の完全アミド化物に換え、合成例3と同様な合成方法によって、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド：DMQ：AA=15：30：55（モル％）からなる高分子分散液を合成した（試料-8）。得られた分散液中のポリマー粒径は30μm以下であり、分散液の粘度は1150mPa・sで

あった。結果を表1に示す。

【0039】(合成例5:カチオン性水溶性高分子(B)の合成)水溶液重合法により、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドあるいはジメチルジアリルアンモニウムクロライドとアクリルアミドからなるカチオン性水溶性高分子(試料-9、10)を合成した。各試料の組成、分子量、カチオン当量を測定した。結果を表1に示す。

【0040】(合成例6:カチオン性水溶性高分子(B)の合成)合成例2と同様な合成方法によりジメチルジアリルアンモニウムクロライド/アクリルアミド=20/80(モル%)からなるカチオン性水溶性高分子分散液(試料-11)を合成した。結果を表1に示す。

【0041】(合成例7:カチオン性水溶性高分子(B)の合成)高分子分散剤を無水マレイン酸/ブテン共重合物の完全アミド化物に換え、合成例3と同様な合成方法によって、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド:DMQ:AA=10:30:60(モル%)からなるカチオン性水溶性高分子分散液を合成した(試料-12)。得られた分散液中のポリマー粒径は30 μ m以下であり、分散液の粘度は940mPa \cdot sであった。結果を表1に示す。

【0042】(比較合成例1)合成例-1および合成例-2と同様な方法で、比較品としてジメチルジアリルアンモニウム塩化物/アクリルアミド重合物=5/95の水溶液重合品及び分散重合品を合成した(比較-1~比較-2)。合成後、同様に分子量とカチオン当量値を測定した。結果を表2に示す。

【0043】(比較合成例2)合成例3と同様な方法でアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物/アクリルアミド共重合体5/95(モル比)の水溶液重合品と分散重合品(比較-3~比較-4)および三級アミンのアクリル系単量体であるジメチルアミノエチルアクリレート単独重合物(比較-5)、及び前記単量体/アクリルアミド共重合物=30/70(比較-6)をそれぞれ合成した。結果は表2に示す。

【0044】

【実施例1~16】製紙現場から採取した製紙原料をコートブロック15重量%、回収パルプ20重量%及び脱墨パルプ(DIP)65重量%のように配合し、SS分、7870ppm、灰分、2370ppm、pH7.06の試験用製紙原料分散液を調製した。この分散液500mlを採取し、ブリット式ダイナミックジャーテスターに投入し、歩留率を測定する。測定条件及び操作としては、以下のものである。攪拌回転数を2000rpmに設定し10秒間攪拌した後、表1のカチオン性水溶性高分子試料-1~試料-8(いずれもカチオン性水溶性高分子Aに相当)を対製紙原料固形分400ppm添加し、10秒間攪拌した。その後、回転数を1000rpmに低下させ、10秒間攪拌し、表1のカチオン性水

溶性高分子試料-9及び試料-11(いずれもカチオン性水溶性高分子Bに相当)を対製紙原料固形分250ppm添加し10秒間攪拌した。次に白水排出用のコックを開き、始めの10秒間白水を廃棄し、次の30秒間の白水を採取した。使用したワイヤーは125Pスクリーン(200メッシュ相当)であり、総歩留率(SS濃度)はADVANTEC NO.2にて濾過し測定した。また乾燥後、濾紙を600 $^{\circ}$ Cで焼却し灰分を測定することにより炭酸カルシウムの歩留率を算出した。結果を表3に示す。

【0045】

【比較例1~18】実施例1~16で使用した試験用製紙原料分散液により、比較試験を行った。カチオン性水溶性高分子Aとして、比較-1~比較-6を用い、カチオン性水溶性高分子Bとして、試料-9と試料-11を用いた。またカチオン性水溶性高分子Aより製紙原料を処理しないで、カチオン性水溶性高分子Bとして試料-9及び試料-11のみを添加した場合についても試験した。また、カチオン性水溶性高分子Aとして試料-3と試料-8、カチオン性水溶性高分子Bとして試料-9及び試料-11をそれぞれ対製紙原料添加量が150ppmの場合につき試験した。結果を表4に示す。

【0046】

【実施例17~32】実施例1~16と同様な製紙原料をコートブロック25重量%、回収パルプ25重量%及び脱墨パルプ(DIP)50重量%のように配合し、SS分、85500ppm、灰分、2800ppm、pH8.03の試験用製紙原料分散液を調製した。この分散液500mlを採取し、ブリット式ダイナミックジャーテスターにより歩留率を測定した。攪拌回転数を2000rpmに設定し10秒間攪拌した後、表1のカチオン性水溶性高分子試料-1~試料-8(いずれもカチオン性水溶性高分子Aに相当)を対製紙原料固形分400ppm添加し、10秒間攪拌した。その後、回転数を1000rpmに低下させ、10秒間攪拌し、表1のカチオン性水溶性高分子、試料-10あるいは試料-12(いずれもカチオン性水溶性高分子Bに相当)を対製紙原料固形分300ppm添加し10秒間攪拌した。次に白水白水排出用のコックを開き、始めの10秒間白水を廃棄し、次の30秒間の白水を採取した。使用したワイヤーは125Pスクリーン(200メッシュ相当)であり、総歩留率(SS濃度)はADVANTEC NO.2にて濾過し測定した。また乾燥後、濾紙を600 $^{\circ}$ Cで焼却し灰分を測定することにより炭酸カルシウムの歩留率を算出した。結果を表5に示す。

【0047】

【比較例19~36】実施例17~32で使用した試験用製紙原料分散液により、比較試験を行った。カチオン性水溶性高分子Aとして、比較-1~比較-6を用い、カチオン性水溶性高分子Bとして、試料-10と試料-

12を用いた。またカチオン性水溶性高分子Aより製紙原料を処理しないで、カチオン性水溶性高分子Bとして試料-10及び試料-12のみを添加した場合についても試験した。カチオン性水溶性高分子Aとして試料-3と試料-8、カチオン性水溶性高分子Bとして試料-10及び試料-12をそれぞれ対製紙原料添加量が150ppmの場合につき試験した。結果を表6に示す。

【0048】

【表1】

試料名	DA	EPI	DMQ	DD	ABC	AAM	液粘度	カチオン当量	分子量	液性状
試料-1	80	100					8500	7.40	2.74	水溶液
試料-2			10			80	5200	1.41	183	水溶液
試料-3			20			70	4300	2.67	185	水溶液
試料-4			100				3000	5.20	108	水溶液
試料-5				10		80	740	1.42	200	分散液
試料-6				30		70	500	3.08	175	分散液
試料-7			10			80	240	1.37	260	分散液
試料-8			20		10	70	1160	2.80	171	分散液
試料-9				20		80	5500	2.23	530	水溶液
試料-10						80	7000	2.13	920	水溶液
試料-11						80	560	2.30	810	分散液
試料-12						80	870	2.87	850	分散液

試料-1は、ペンタエチレンヘキサミンがEPIに対し、7モル%添加する。

DA：ジメチルアミン、EPI：エピクロロヒドリン、DMQ：アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物

DD：ジメチルジアルルアンモニウム塩化物

ABC：アクリロイルオキシエチルベンジルジメチルメチルアンモニウム塩化物

AAM：アクリルアミド

液粘度：mPa・s、試料-1は50%水溶液、試料-2～4は20%水溶液、試料5～8、11～12は25%分散液、試料-9～10は8%水溶液

カチオン当量：meq/g、分子量：単位は万

【0049】

【表2】

試料名	DD	DMQ	DMA	AAM	液性状	カチオン当量	液粘度	分子量
比較-1	5			95	水溶液	0.71	8500	180
比較-2	5			95	分散液	0.87	880	167
比較-3		5		95	水溶液	0.88	5300	217
比較-4		5		95	分散液	0.88	650	230
比較-5			100		水溶液	7.13	4000	170
比較-6			30	70	水溶液	3.31	4200	235

DMQ：アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物

DD：ジメチルジアルルアンモニウム塩化物

AAM：アクリルアミド、DMA：ジメチルアミノエチルアクリレート

液粘度：mPa・s、カチオン当量meq/g、分子量：単位は万

【0050】

【表3】

実施例	カチオン性高分子 試料名	添加量	アニオン性高分子 試料名	添加量	総歩留率	填料歩留率
1	試料-1	400	試料-8	250	68.3	28.5
2	試料-2	400	試料-8	250	71.5	29.4
3	試料-3	400	試料-8	250	72.4	30.3
4	試料-4	400	試料-8	250	71.0	29.3
5	試料-5	400	試料-8	250	72.8	32.1
6	試料-6	400	試料-8	250	74.0	32.3
7	試料-7	400	試料-8	250	74.1	32.8
8	試料-8	400	試料-9	250	73.1	32.0
9	試料-1	400	試料-11	250	70.1	33.0
10	試料-2	400	試料-11	250	72.4	30.0
11	試料-3	400	試料-11	250	72.9	30.1
12	試料-4	400	試料-11	250	73.1	30.9
13	試料-5	400	試料-11	250	74.7	33.1
14	試料-8	400	試料-11	250	75.0	32.9
15	試料-7	400	試料-11	250	74.0	33.4
16	試料-8	400	試料-11	250	78.2	32.5

10

添加量：ppm、総歩留率：重量%、填料歩留率：重量%

【0051】

【表4】

比較例	カチオン性高分子 試料名	添加量	アニオン性高分子 試料名	添加量	総歩留率	填料歩留率
1	比較-1		試料-8	250	56.9	18.0
2	比較-2		試料-8	250	60.1	20.0
3	比較-3	400	試料-8	250	55.0	19.2
4	比較-4	400	試料-8	250	60.5	20.1
5	比較-5	400	試料-8	250	50.9	16.2
6	比較-6	400	試料-8	250	53.7	18.5
7	比較-1	400	試料-11	250	56.8	18.1
8	比較-2	400	試料-11	250	59.7	20.5
9	比較-3	400	試料-11	250	58.2	20.8
10	比較-4	400	試料-11	250	61.0	21.4
11	比較-5	400	試料-11	250	50.1	18.5
12	比較-8	400	試料-11	250	54.5	22.5
13	無添加	-	試料-8	250	60.5	14.3
14	無添加	-	試料-8	250	50.8	15.7
15	試料-3	150	試料-8	150	61.5	20.3
16	試料-8	150	試料-8	150	63.1	22.4
17	試料-3	150	試料-11	150	61.8	21.5
18	試料-8	150	試料-11	150	63.2	22.8

添加量：ppm、総歩留率：重量%、填料歩留率：重量%

【0052】

【表5】

実施例	カチオン性高分子 試料名	添加量	アニオン性高分子 試料名	添加量	総歩留率	填料歩留率
17	試料-1	400	試料-10	250	61.8	22.4
18	試料-2	400	試料-10	250	63.8	23.5
19	試料-3	400	試料-10	250	64.8	24.8
20	試料-4	400	試料-10	250	62.4	23.7
21	試料-5	400	試料-10	250	65.4	25.8
22	試料-6	400	試料-10	250	65.8	26.0
23	試料-7	400	試料-10	250	66.0	26.1
24	試料-8	400	試料-10	250	65.0	25.2
25	試料-1	400	試料-12	250	66.2	26.5
26	試料-2	400	試料-12	250	62.4	23.8
27	試料-3	400	試料-12	250	64.2	24.8
28	試料-4	400	試料-12	250	66.4	25.7
29	試料-5	400	試料-12	250	64.8	25.0
30	試料-8	400	試料-12	250	66.7	26.5
31	試料-7	400	試料-12	250	67.0	26.5
32	試料-8	400	試料-12	250	66.7	26.0

添加量：ppm、総歩留率：重量%、填料歩留率：重量%

【0053】

【表6】

比較例	好水性高分子A		好水性高分子B		総歩留率	灰分歩留率
	試料名	添加量	試料名	添加量		
19	比較-1	400	試料-8	300	46.7	20.1
20	比較-2	400	試料-9	300	46.8	20.5
21	比較-3	400	試料-9	300	46.0	21.0
22	比較-4	400	試料-9	300	47.5	21.1
23	比較-5	400	試料-9	300	40.3	17.7
24	比較-6	400	試料-9	300	45.0	20.0
25	比較-1	400	試料-11	300	46.5	20.0
26	比較-2	400	試料-11	300	47.5	20.1
27	比較-3	400	試料-11	300	48.5	20.4
28	比較-4	400	試料-11	300	48.3	20.1
29	比較-5	400	試料-11	300	40.0	18.5
30	比較-6	400	試料-11	300	47.1	19.8
31	無添加	—	試料-9	300	42.5	16.5
32	無添加	—	試料-9	300	44.3	18.7
33	試料-3	150	試料-10	150	49.3	19.0
34	試料-8	150	試料-10	150	47.5	20.1
35	試料-3	150	試料-12	150	44.0	19.7
36	試料-8	150	試料-12	150	48.6	20.5

添加量：ppm、総歩留率：重量%、填料歩留率：重量%